

- [3] Potarzycki J., Apolinska K., 2000, Wpływ autostrady na tereny przyległe, Materiały z VII Międzynarodowego Sympozjum Szkoleniowego „Wpływ zanieczyszczeń naftowych i chemicznych na środowisko”, Piła.
- [4] Walczak B., Chutko T., 2014, Zawartość miedzi w glebie w różnych odległościach od krawędzi jezdni drogi krajowej nr 3 w okolicach Nowego Miasteczka, Inżynieria Środowiska, 155 (35), 95-105.
- [5] Werkenthin M., Assessment of metal contamination and retention capacity of highway embankment soils, rozprawa doktorska, Berlin 2015.
- [6] Hofman M., Wachowski L., 2010, Badania zawartości platyny i ołowiu w glebie wzdłuż głównych dróg wylotowych z Poznania, Ochrona Środowiska, 32 (3), 43-47.
- [7] Nowakowski T., Podedworna – Łuczak M., Raport o oddziaływaniu na środowisko dróg i autostrad. Poradnik prawno-metodyczny, wyd. Seidel – Przywecki, Warszawa 2009.
- [8] Ustawa z dnia 21 marca 1985 r. o drogach publicznych, Dz. U. z 2016 r. poz. 1440, 1920, 1948, 2255, z 2017 r. poz. 191, 1089.
- [9] <http://siskom.waw.pl/nauka-srodowisko.htm#112> (dostęp 05.06.2017 20:12).
- [10] Uzunow E., 2014, Surowce odpadowe jako alternatywa wobec kruszyw naturalnych, Kruszywa Alternatywne, 4, 36-39.
- [11] Machniak Ł., Kozioł W., 2014, Kruszywa alternatywne – baza zasobowa i kierunki wykorzystania w budownictwie, Kruszywa Alternatywne, 4, 28-33.
- [12] Kozioł W., Kawalec P., 2008, Kruszywa alternatywne w budownictwie – Tańsze i przyjaźniejsze dla środowiska, Nowoczesne Budownictwo Inżynieryjne, 4 (19), 34-37.
- [13] Ćwik S., Jaskóła R., 2009, Wykorzystanie odpadów budowlanych grupy 17 z recyklingu, Prace ICiMB, 2 (3), 151-160.
- [14] Smakowski T.J., 2011, Perspektywy rynku kruszyw mineralnych w Polsce, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, Studia i Materiały, 132 (39), 259-276.
- [15] Galos K., 2008, Źródła, produkcja i znaczenie gospodarcze kruszyw sztucznych w Polsce, Prace Naukowe Instytutu Górnictwa Politechniki Wrocławskiej, 121, 45-58.
- [16] Ney R., Surowce Mineralne Polski. Surowce Skalne. Kruszywa Mineralne, Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków 2007.
- [17] Hausteine E., 2016, Wpływ popiołu lotnego na stopień wymywania wybranych metali ciężkich z betonu, Materiały Budowlane, 7, 88-90.
- [18] Kalarus D., Baran T., Ostrowski M., 2016, Wpływ składników paliw wtórnych stosowanych do produkcji klinkieru portlandzkiego na wartość emisji metali ciężkich z cementu i betonu, Prace ICiMB, 25, 7-17.
- [19] <http://surowce-kopalnie.pl/aktualnosc/86> (dostęp 11.08.2017 15:20).
- [20] Żak R., Deja J., 2012, Synteza i właściwości produktów hydratacji alkalicznie aktywowanych szkielek glinokrzemianowych, Prace ICiMB, 11, 159-171.
- [21] Król A., 2012, Metody badań i oceny uwalniania metali ciężkich z konstrukcyjnych materiałów budowlanych, Materiały Budowlane, 10, 48-50.
- [22] Poluszyńska J., 2013, Ocena możliwości zanieczyszczenia środowiska glebowo – gruntowego wielopierścieniowymi węglowodorami aromatycznymi (WWA) zawartymi w popiołach lotnych pochodzących z kotłów energetycznych, Prace ICiMB, 12, 60-71.
- [23] Czerniak A., Poszyler-Adamska A., 2006, Ocena immobilizacji metali ciężkich w kompozytach cementowo-gruntowych stosowanych do budowy dróg wiejskich, Acta Sci. Pol., Formatio Circumietus, 5 (1), 29-38.
- [24] Mizera K., Król A., 2016, Znaczenie uwalniania cynku, miedzi i ołowiu z żużla szybkiego w kontekście jego stosowania w drogownictwie, Materiały Budowlane, 10, 55-57.
- [25] Jezierski P., Jagodzik W., 2010, Ocena zagrożenia zanieczyszczenia gruntów ornych metalami ciężkimi w wyniku stosowania żużla pchutniczego do utwardzania dróg polnych, Ochrona Środowiska i Zasobów Naturalnych, 42, 158-166.
- [26] Mizerna K., Król A., 2015, The effect of leachant pH on the level of heavy metals release from industrial from industrial waste, Applied mechanic and materials, 797, 408-414.

**Hanna Makowska, Izabela Bobowska, Aleksandra Wypych-Puszkarcz**

hanna.makowska@dokt.p.lodz.pl, aleksandra.wypych@p.lodz.pl

Katedra Fizyki Molekularnej, Wydział Chemiczny, Politechnika Łódzka

## Synteza i modyfikacja nanocząstek $\text{TiO}_2$

### Wstęp

Tlenek tytanu(IV) jest najpowszechniejszym i najtrwalszym z tlenków tytanu. Charakteryzuje się wysokimi temperaturami topnienia i wrzenia, a także brakiem rozpuszczalności w wodzie. W naturze występuje w postaci trzech form polimorficznych, jako: rutyl i anataz o strukturze

tetragonalnej oraz rombowy brukit, które różnią się ułożeniem oktaedrów (rutyl i anataz) oraz konformacją (brukit) w komórce kryształu [1]. Właściwości chemiczne i fizyczne  $\text{TiO}_2$  zależą nie tylko od struktury krystalograficznej, ale również od rozmiaru cząstek. Nanometrowy  $\text{TiO}_2$  ( $\text{N-TiO}_2$ ) charakteryzuje: dobra stabilność i odporność chemiczna,



wysoka twardość, podwyższona przenikalność elektryczna (rutyl), niska upływność, hydrofilowość, bezbarwność, aktywność chemiczna, nietoksyczność, wysoki potencjał utleniający, dobrze rozwinięta powierzchnia właściwa, silne zdolności pochłaniania promieniowania ultrafioletowego (UV) oraz wysoka energia powierzchniowa [2]. Głównym z zastosowań makroskopowego  $\text{TiO}_2$  jest produkcja tzw. bieli tytanowej wykorzystywanej jako pigment do farb i napelniający w produkcji papieru. Dwutlenek tytanu stosowany jest również w kremach z filtrem przeciwsłonecznym, w których działa jak „bloker” i pochłania niebezpieczne dla człowieka promieniowanie UV. W formie nanometrycznej można go znaleźć również w takich dziedzinach jak biomedycyna (jako substrat do produkcji implantów) czy optoelektronika (do modyfikacji warstwy aktywnej w ogniwach barwnikowych Grätzela oraz wytwarzania cienkiej warstwy antyrefleksyjnej w konwencjonalnych ogniwach krzemowych). Dodatkowo,  $\text{N-TiO}_2$  ma zastosowanie fotokatalityczne, gdzie wykorzystywany jest w katalizatorach powodujących degradację zanieczyszczeń środowiska, fotokatalityczny rozkład wody i przemiany tlenków węgla [3]. Nanocząstki  $\text{TiO}_2$  stosowane są również w membranach separujących gazy, sensorach wilgoci i powłokach szkieł samoczyszczących i zapobiegających parowaniu. Poprzez wysoką energię powierzchniową nanometrowy dwutlenek tytanu wykazuje silną tendencję do tworzenia aglomeratów. Warto tutaj nadmienić, że w przypadku ceramiki nie jest łatwo odróżnić „aglomerat” od „agregatu”. G. Nichols w swojej publikacji na temat nomenklatury używanej w ceramice proponuje nowe nazewnictwo, w którym aglomerat miękki (ang. soft agglomerate) jest określany jako złączony zbiór cząstek, które można rozdzielić metodami fizycznymi (np. poprzez mechaniczne ucieranie lub sonikację), natomiast aglomerat twardy (ang. hard agglomerate) jest trwałym złączonym zbiorem cząstek, których rozdzielenie jest praktycznie niemożliwe [4]. Istnieje wiele metod wytwarzania dwutlenku tytanu. W zależności od warunków reakcji kontrolowane są takie parametry jak morfologia i struktura. Największy wpływ na te parametry mają mechanizmy nukleacji i wzrostu cząstek, które zależą między innymi od temperatury i ciśnienia otoczenia, użytych substratów, pH, obecności tlenu oraz dostępu światła. Do najbardziej popularnych metod należą synteza zol-żel, metoda hydrotermalna, metoda solwotermalna oraz metoda utleniania anodowego. Stosuje się też metody takie jak: mikrofalowa, szablonowa, odwróconej mikroemulsji, bezpośredniego utleniania, niehydrolityczna synteza zol-żel, sonochemiczna, chemiczne i fizyczne osadzanie z fazy gazowej, elektroosadzanie oraz syntezy z wykorzystaniem cieczy jonowych [5]. Synteza zol-żel jest prosta, efektywna

i energooszczędna, a jej wymagania temperaturowe nie przekraczają zwykle  $200^\circ\text{C}$ , co zapobiega degradacji termicznej składników organicznych kompozytu. Proces ten jest dwuetapowy i obejmuje reakcje hydrolizy i kondensacji, podczas których powstają wiązania między atomami metalu, a grupami hydroksylowymi, a następnie tlenem. W przypadku syntezy  $\text{TiO}_2$ , zaczerpniętej z publikacji M.A. Behnadjady [6], na bazie której wykonane zostały syntezy zamieszczone w niniejszej pracy, ważny jest również etap nukleacji, podczas którego mieszanina reakcyjna jest przetrzymywana w zaciemnionym miejscu, tak aby proces ten nie zachodził zbyt szybko, a otrzymane cząstki były rozmiarów nanometrycznych. W przypadku nanomateriałów najczęściej spotykanym powodem stosowania modyfikacji jest zmniejszenie ich tendencji do aglomeracji, ułatwienie samoorganizacji lub kontrola właściwości hydrofobowych. Najbardziej popularne związki organiczne stosowane jako modyfikatory to kwasy karboksylowe, tiole, silany, aminy i surfaktanty. Właściwości powstałego (zmodyfikowanego) produktu końcowego zależą od użytych substratów, stopnia ich przereagowania oraz warunków prowadzonej reakcji [7]. Modyfikacji można dokonać in-situ, wówczas modyfikator dodawany jest na etapie prowadzenia syntezy związku lub ex-situ, gdy po skończonej syntezie czysty, gotowy produkt poddaje się działaniu modyfikatora.

### Odczynniki chemiczne i metody badawcze

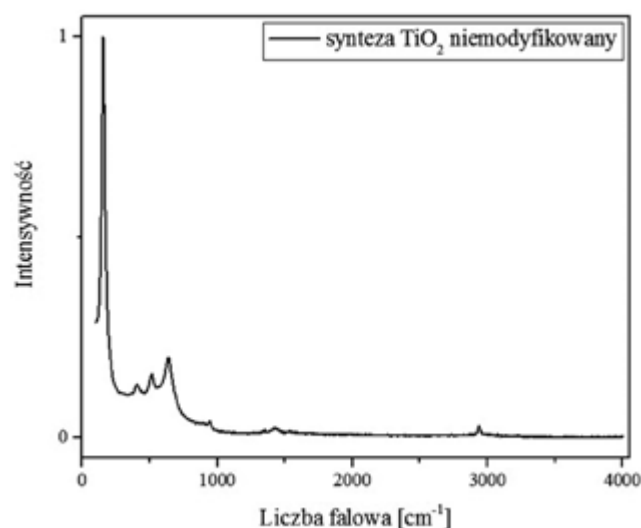
Syntezę  $\text{N-TiO}_2$  przeprowadzono metodą zol-żel z wykorzystaniem tetraizopropanolanu tytanu (TIPT) (Sigma-Aldrich) oraz lodowatego kwasu octowego (POCH S.A.). Przeprowadzono modyfikacje powierzchniowe z użyciem małych cząsteczkowych związków organicznych, tj. kwasów pelargonowego (POCH S.A.), laurynowego [8] (SIGMA ALDRICH) i oleinowego [9] (POCH S.A.) oraz dodecyloaminy (SIGMA ALDRICH), które zastosowane były dla poprawy stabilności dyspersji zawiesiny, wzrostu hydrofobowości powierzchni oraz uzyskania wąskiego rozkładu rozmiarów cząstek przy jednoczesnym utrzymaniu właściwości dielektrycznych i rozmiarów cząstek dwutlenku tytanu na stałym poziomie. Tetraizopropanolan tytanu rozpuszczono w lodowatym kwasie octowym i dodano wodę dejonizowaną w celu zapoczątkowania reakcji hydrolizy. Wszystko wykonywano w łaźni lodowej, aby zapewnić kontrolę kinetyki reakcji. Po otrzymaniu jednorodnego roztworu, zol przechowywano w zaciemnionym miejscu ze względu na długi okres zarodkowania. Roztwór następnie umieszczono w suszarce, gdzie zapoczątkowano reakcję kondensacji prowadzącą do powstania żelu. Uzyskany żel suszono w temperaturze  $100^\circ\text{C}$ . W poniższych badaniach



przeprowadzano modyfikację in-situ nanocząstek  $\text{TiO}_2$ . Do roztworu tetraizopropanolanu tytanu i lodowatego kwasu octowego dodano roztworzony w metanolu modyfikator (tj. odpowiednio kwas pelargonowy, laurynowy, oleinowy i dodecyloaminę), dalszy przebieg reakcji wyglądał tak jak przy tradycyjnej syntezie zol-żel. Otrzymane nanocząstki scharakteryzowano za pomocą spektroskopii Ramana na spektrometrze FT-Ramana (Bruker RamanScope III) z mikroskopem Olympus, który umożliwia rejestrację widm ramanowskich w zakresie od 100 do  $3600\text{ cm}^{-1}$  z rozdzielczością  $1\text{ cm}^{-1}$ . Wzbudzenia próbek dokonano przy użyciu lasera Nd:YAG (o długości fali emisji 1064 nm oraz mocy wiązki 1000 mW). Pomiary wielkości hydrodynamicznej cząstek przy użyciu metody Dynamicznego Rozpraszania Światła (DLS ang. Dynamic Light Scattering) oraz pomiary potencjału Zeta zostały wykonane za pomocą aparatu Zetasizer nano (Malvern Instruments Ltd.). Pomiary dielektryczne wykonano za pomocą Szerokopasmowej Spektroskopii Dielektrycznej (BDS – Broadband Dielectric Spectroscopy), używając spektroskopu dielektrycznego firmy „Novocontrol”. Dla każdej próbki wykonano również test stabilności oraz pomiar kąta zwilżania, do którego użyto programu AVerTV 6 i ImageJ (wyznaczając linię bazową kropli i jej obrys geometryczny).

## Wyniki i dyskusja

### 1) Spektroskopia ramanowska



Rys. 1. Widmo Ramana niemodyfikowanego  $\text{TiO}_2$

Występujące pasma ramanowskie w zakresie  $100\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  pozwalają zidentyfikować otrzymany produkt jako anatazową formę tlenku tytanu(IV) (zaobserwowano charakterystyczne mody drgań tej odmiany  $\text{TiO}_2$ :  $150\text{ cm}^{-1}(E_{g(1)})$ ,  $400\text{ cm}^{-1}(B_{1g})$ ,  $515\text{ cm}^{-1}(A_{1g})$ ,  $638\text{ cm}^{-1}(E_{g(3)})$  [10]).

Zestawienie widm Ramana dla wszystkich wytworzonych próbek w zakresie  $100\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  (rys. 2) pozwala potwierdzić zakładaną odmianę polimorficzną dwutlenku tytanu w przypadku każdej próbki – charakterystyczne dla anatazu pasma (rys. 1) pokrywają się z tymi dla zmodyfikowanych próbek.

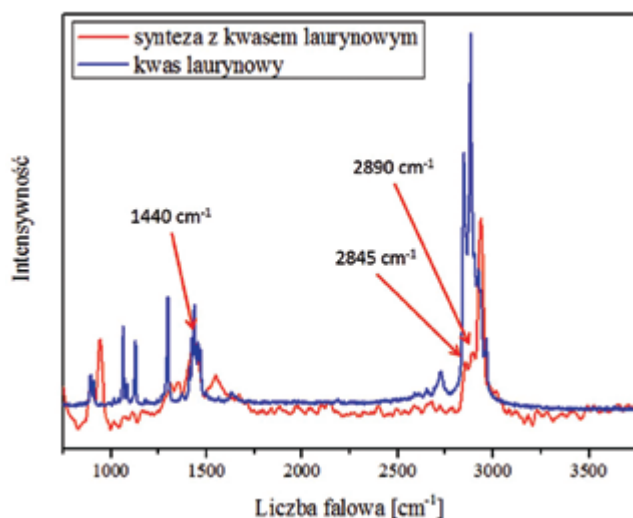
Położenie pasma ramanowskiego przy ok.  $150\text{ cm}^{-1}$  wskazuje pośrednio na wielkość ziaren anatazu – im większe ziarna tym mniejsza wartość przesunięcia ramanowskiego [11]. Na podstawie danych zebranych w tabeli 1 można stwierdzić, że próbki modyfikowane za pomocą kwasu oleinowego oraz dodecyloaminy powinny charakteryzować się największymi rozmiarami, natomiast niemodyfikowany  $\text{TiO}_2$  oraz modyfikowany za pomocą kwasu laurynowego – najmniejszymi cząstkami. Znajduje to potwierdzenie w otrzymanych wynikach pomiaru wielkości cząstek za pomocą Dynamicznego Rozpraszania Światła opisanych w następnym podrozdziale.

Tabela 1. Zestawienie położenia maksimum pasma ramanowskiego o największej intensywności dla  $\text{TiO}_2$  przed i po modyfikacji

synteza	maksimum
niemodyfikowany $\text{TiO}_2$	$154\text{ cm}^{-1}$
$\text{TiO}_2$ z kw. pelargonowym	$153\text{ cm}^{-1}$
$\text{TiO}_2$ z kw. laurynowym	$154\text{ cm}^{-1}$
$\text{TiO}_2$ z kw. oleinowym	$151\text{ cm}^{-1}$
$\text{TiO}_2$ z dodecyloaminą	$152\text{ cm}^{-1}$

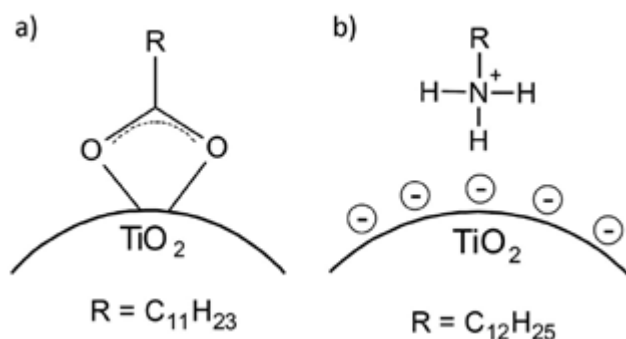
Uzyskane widma czystych modyfikatorów (kwasów i aminy) pokrywają się z widmami opisanymi w literaturze oraz udostępnianymi przez firmę Sigma Aldrich. Na widmie  $\text{TiO}_2$  zmodyfikowanego za pomocą kwasu pelargonowego widoczne są pasma przypisywane do drgań  $\text{--COOH}$  ( $1440\text{ cm}^{-1}$ ),  $\text{--CH}_3$  ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ) oraz  $\text{--CH}_2$  ( $2950\text{ cm}^{-1}$ ). Na widmie dla  $\text{TiO}_2$  zmodyfikowanego za pomocą kwasu laurynowego również zaobserwowano pasma charakterystyczne dla drgań  $\text{--COOH}$  ( $1440\text{ cm}^{-1}$ ), dla drgań  $\text{--CH}_3$  ( $2845\text{ cm}^{-1}$ ) i dla drgań  $\text{--CH}_2$  ( $2890\text{ cm}^{-1}$ ) (rys. 2). Na widmie dla  $\text{TiO}_2$  zmodyfikowanego za pomocą kwasu oleinowego pasma ramanowskie o największej intensywności można przypisać do: drgań  $\text{--C--C--}$  ( $1080\text{ cm}^{-1}$ ), drgań deformacyjnych grupy  $\text{--C--C--H}$  ( $1259\text{ cm}^{-1}$  i  $1305\text{ cm}^{-1}$ ), drgań  $\text{--C=C--}$  ( $2850\text{ cm}^{-1}$ ) oraz jak w poprzednich przypadkach: drgań  $\text{--COOH}$  ( $1440\text{ cm}^{-1}$ ), drgań  $\text{--CH}_3$  ( $1654\text{ cm}^{-1}$ ) oraz drgań  $\text{--CH}_2$  ( $2900\text{ cm}^{-1}$  i  $3008\text{ cm}^{-1}$ ). Na widmie uzyskanym dla  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego dodecyloaminą pasma o największej intensywności można przypisać następująco: drgania grupy  $\text{--CH}_3$  ( $2850\text{ cm}^{-1}$ ) oraz drgania grup  $\text{--CH}_2$  ( $2930\text{ cm}^{-1}$ ) [12-17].





Rys. 2. Przykładowe widma ramanowskie dla  $\text{TiO}_2$  modyfikowanego kwasem laurynowym, gdzie zaznaczone są trzy pasma o największej intensywności

Przeprowadzone badania z wykorzystaniem spektroskopii Ramana pozwalają potwierdzić obecność cząstek modyfikatora w produktach reakcji pochodzących z poszczególnych syntez, trudno jest jednak jednoznacznie określić, jakiego rodzaju oddziaływania (fizyosorpcja czy chemisorpcja) zachodzą pomiędzy cząstkami dwutlenku tytanu a związkami organicznymi. Spośród możliwych połączeń pomiędzy powierzchnią  $\text{TiO}_2$  a modyfikatorem można wyróżnić: oddziaływanie elektrostatyczne, wiązanie wodorowe (podwójne i pojedyncze), wiązanie pojedyncze podobne do estrowego oraz różnego typu wiązania koordynacyjne [18]. Najbardziej prawdopodobne połączenia występujące pomiędzy kwasami a powierzchnią dwutlenku tytanu, to wiązania koordynacyjne (rys. 3 a), natomiast najbardziej prawdopodobne połączenie powierzchni tlenku tytanu(IV) z aminą to oddziaływanie elektrostatyczne (rys. 3 b).



Rys. 3. Proponowane połączenie kwasu laurynowego (a) oraz dodecyloaminy (b) z powierzchnią  $\text{TiO}_2$  [7]

2) Dynamiczne Rozpraszanie Światła (DLS) i Potencjał Zeta

Pomiary wykonano na wodnych zawiesinach w rozcieńczeniu  $1/10 \text{ mg ml}^{-1}$ . Dla każdej próbki wykonano 3 pomiary odpowiednio po 3, 6 i 10 minutach od momentu wstawienia kuwety z zawiesiną do aparatu. Każda próbka przed pomiarem została poddana sonikacji w celu rozbicia ewentualnych aglomeratów. Wyniki średnich rozmiarów hydrodynamicznych cząstek ( $d_h$ ) otrzymane za pomocą metody Dynamicznego Rozpraszania Światła (tabela 2) pokrywają się z wynikami otrzymanymi ze spektroskopii Ramana. Największe cząstki, tak jak zakładano, mają próbki modyfikowane kwasem oleinowym oraz dodecyloaminą ( $d_h \approx 220 \text{ nm}$ ), a najmniejsze cząstki uzyskano dla kwasu laurynowego (ok.  $80 \text{ nm}$ ). Spodziewano się, że równie małe cząstki powinna mieć także próbka niemodyfikowana, natomiast według pomiarów DLS jej średni rozmiar hydrodynamiczny to ok.  $200 \text{ nm}$ . Ta różnica wynika z dużej energii powierzchniowej  $\text{N-TiO}_2$ , który niemodyfikowany w dużym stopniu aglomeruje. Mimo wcześniejszego poddania próbki działaniom ultradźwięków, badanie DLS nie wychwyciło cząstek mniejszych niż  $120 \text{ nm}$ . Zaś aglomeracja zachodziła tak intensywnie w czasie, że uniemożliwiła zarejestrowanie rzeczywistego rozmiaru cząstek.

Tabela 2. Zestawienie uzyskanych wyników DLS i Potencjału Zeta

synteza	$\bar{d}_h [\text{nm}]$	$\bar{Z} [\text{mV}]$
niemodyfikowany $\text{TiO}_2$	200	37
$\text{TiO}_2$ z kw. pelargonowym	120	40
$\text{TiO}_2$ z kw. laurynowym	80	55
$\text{TiO}_2$ z kw. oleinowym	220	30
$\text{TiO}_2$ z dodecyloaminą	220	37

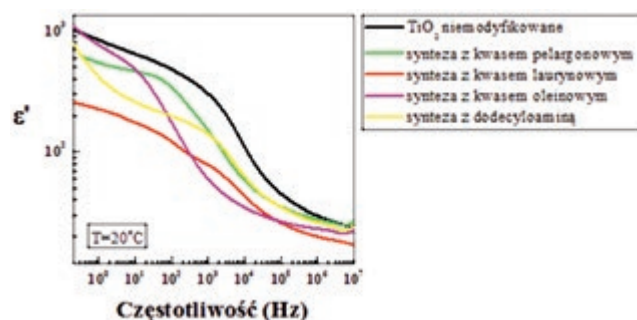
Przyjmuje się, że jeśli wartość bezwzględna potencjału Zeta jest większa od  $30 \text{ mV}$  to zawiesina jest stabilna i nie sedimentuje. Podczas badania potencjału Zeta wykonano test pH używając uniwersalnych papierków wskaźnikowych. Wartość potencjału Zeta jest silnie zależna od pH roztworu. Dla próbki niemodyfikowanej oraz modyfikowanej za pomocą kwasu laurynowego wyniki mogły zostać nieco zawyżone ze względu na delikatnie niższe pH w porównaniu do pozostałych mierzonych próbek. Mimo to średnie wartości potencjału Zeta ( $\bar{Z}$ ) wskazują na większą stabilność zawiesin sporządzonych z modyfikowanych nanocząstek  $\text{TiO}_2$  – szczególnie tych modyfikowanych za pomocą kwasu pelargonowego i laurynowego.

3) Szerokopasmowa Spektroskopia Dielektryczna (BDS)  
Z każdej próbki wykonano pastylkę o średnicy  $d = 13 \text{ mm}$ , która prasowana była pod ciężarem  $13000 \text{ funtów}$





przez 10 minut (pod ciśnieniem = 435,9 MPa). Dla każdej próbki obliczono gęstość pozorną, która wynosiła średnio 2,2 g/cm<sup>3</sup>, co stanowi 55% teoretycznej wartości gęstości anatazu (według bazy krystalograficznej, kod referencyjny: 00-004-0477).



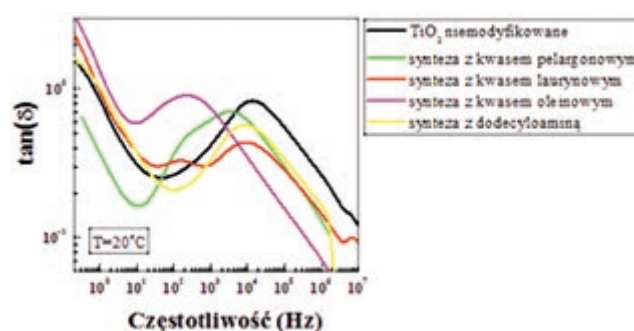
Rys. 4. Zestawienie wartości  $\epsilon'$  (rzeczywista część przenikalności elektrycznej) dla badanych próbek  $\text{TiO}_2$  w zakresie częstotliwości  $10^1$ - $10^7$  Hz

Dla wszystkich badanych układów wystąpił wzrost rejestrowanego sygnału przenikalności elektrycznej ( $\epsilon'$ ) ze zmniejszającą się częstotliwością. Fakt ten może wynikać z mechanizmu polaryzacji międzyfazowej, która ma miejsce, gdy badany układ nie jest strukturalnie homogeniczny. W przypadku modyfikowanego  $\text{TiO}_2$  można założyć powstanie układu rdzeń-otoczka, gdzie rdzeniem jest cząstka anatazu, a otoczką znajdujący się na jej powierzchni kwas bądź amina użyta w reakcji, natomiast w przypadku niemodyfikowanego  $\text{TiO}_2$  niejednorodność struktury może być związana z porowatością sporządzonej pastylki, bądź też z niejednorodnościami na granicy stykających się ziaren. Dla próbek ceramicznych wartości przenikalności elektrycznej określa się dla częstotliwości radiowych (tj. zakres 3 kHz ÷ 300 GHz), przy czym bardzo często mierzy się je i definiuje dla częstotliwości 1 GHz. Z uwagi na zastosowaną głowicę pomiarową największą częstotliwością, przy której rejestrowany był sygnał obciążony małym błędem pomiarowym, był 1 MHz. Wartości przenikalności elektrycznej dla badanych związków, zmierzone przy częstotliwości 1 MHz zostały zestawione w tabeli poniżej.

Tabela 3. Zestawienie wartości  $\epsilon'$  dla  $\text{N-TiO}_2$  przed i po modyfikacji przy częstotliwości  $10^6$  Hz

synteza	$\epsilon'$ dla $10^6$ Hz
niemodyfikowany $\text{TiO}_2$	30
$\text{TiO}_2$ z kw. pelargonowym	28
$\text{TiO}_2$ z kw. laurynowym	20
$\text{TiO}_2$ z kw. oleinowym	23
$\text{TiO}_2$ z dodecyloaminą	26

W przypadku wszystkich modyfikowanych cząstek  $\text{TiO}_2$  przenikalność elektryczna była niższa niż dla pastylki sporządzonej z  $\text{TiO}_2$  niemodyfikowanego ( $\epsilon' = 30$ ). Modyfikacja z wykorzystaniem kwasu pelargonowego dostarczyła związek o najwyższej przenikalności elektrycznej ( $\epsilon' = 28$ ), podczas gdy najniższy  $\epsilon'$  prezentował anataz modyfikowany kwasem laurynowym. Biorąc pod uwagę, że mierzone modyfikowane próbki potraktujemy jako kondensator złożony z części organicznej i nieorganicznej, można wywnioskować, że mniejsza wartość przenikalności elektrycznej odnotowana w tym przypadku jest spowodowana obecnością organicznych modyfikatorów na powierzchni anatazu. Związki organiczne mają zwykle przenikalność elektryczną mniejszą niż 10, podczas gdy przenikalność elektryczna anatazu oscyluje około wartości 48 [19]. Identyczna gęstość pozorna w przypadku wszystkich badanych próbek wyklucza ten parametr jako czynnik powodujący wyżej wspomniane zmiany przenikalności elektrycznej.



Rys. 5. Zestawienie wartości  $\tan(\delta)$  (tangensa kłta strat) dla badanych próbek  $\text{N-TiO}_2$  w zakresie częstotliwości  $10^1$ - $10^7$  Hz

Straty dielektryczne są podobnego rzędu dla wszystkich przebadanych próbek. Maksima widoczne na wykresie  $\tan(\delta)$  oraz ich różne położenie na osi częstotliwości mogą wynikać z wielkości molekuł/dipoli, których ruchy są obserwowane – zakładając, że sygnał pochodzi od części organicznej modyfikowanego  $\text{TiO}_2$  (otoczki). Podwójne maksima zaobserwowane dla kilku próbek, mogą świadczyć o obecności cząsteczek modyfikatora przyłączonego do powierzchni dwutlenku tytanu i w postaci wolnej (niezwiązanej). Warto jednak zaznaczyć, że niemodyfikowany materiał ceramiczny również wykazuje straty dielektryczne podobnego rzędu, np. poprzez rozproszenia energii na granicy ziaren, z których wykonana jest pastylka. Właściwości dielektryczne próbek ceramicznych są dodatkowo zależne od takich czynników jak PDI (indeks polidispersyjności rozmiaru cząstek) czy gęstość pozorna próbki.



#### 4) Test stabilności

Do pomiaru stabilności próbek wykorzystano wodne zawiesiny zsyntezowanych produktów w stężeniu  $1\text{ mg ml}^{-1}$ . Przed rozpoczęciem testu, próbki poddano sonikacji w celu rozbicia ewentualnych aglomeratów. Zauważono, że od razu po wyjęciu ich z ultradźwięków, próbki z zawiesiną niemodyfikowanego tlenku tytanu(IV) i modyfikowanego za pomocą kwasu oleinowego zaczęły intensywnie sedymentować. próbki modyfikowane za pomocą dodecyloaminy oraz kwasu pelargonowego wykazywały najlepszą stabilność przez pierwsze kilka minut pomiaru (brak widocznych zmian w kolorze próbki oraz osadu na dnie naczynia). Po 17 godzinach pomiaru wszystkie próbki w pewnym stopniu zsedymetowały. próbki, które wykazały się najmniejszą stabilnością już na początku testu, tj.  $\text{TiO}_2$  niemodyfikowany oraz modyfikowany za pomocą kwasu oleinowego, zsedymetowały prawie całkowicie tworząc transparentne roztwory. próbka  $\text{TiO}_2$  modyfikowana za pomocą kwasu pelargonowego wykazała największą stabilność ze wszystkich badanych próbek. Sedymentacja była prawie niezauważalna, natomiast w całej objętości buteleczki nadal widoczny był intensywnie mleczny kolor, świadczący o dobrze zdy-spergowanej zawieszynie.



Rys. 6. Zdjęcie badanych zawiesin  $\text{TiO}_2$  po czasie 17 godzin (1 – niemodyfikowany  $\text{TiO}_2$ , 2 –  $\text{TiO}_2$  modyfikowany kw. pelargonowym, 3 –  $\text{TiO}_2$  modyfikowany kw. laurynowym, 4 –  $\text{TiO}_2$  modyfikowany kw. oleinowym i 5 –  $\text{TiO}_2$  modyfikowany dodecyloaminą)

#### 5) Pomiary kąta zwilżania

Do wykonania pomiarów kąta zwilżania użyto próbek w postaci pastylek (prasowanych w takich samych warunkach jak w przypadku pomiarów BDS). Kąt zwilżania na pastylce z niemodyfikowanego  $\text{TiO}_2$  od razu po naniesieniu kropli wody wyniósł  $30^\circ$ , a już po kilku sekundach można było zauważyć jak kropla rozlewa się i zwilża powierzchnię pastylki. Pastylka z próbki zmodyfikowanej kwasem pelargonowym wykazała najwyższy kąt zwilżania, który w chwili naniesienia kropli wyniósł  $80^\circ$ . Kropla nie rozlewała się po powierzchni pastylki, a po czasie 5 minut kąt zwilżania

zmniejszył się tylko o  $20^\circ$ . Wyniki pozostałych pomiarów opisane zostały w tabeli 4.



Rys. 7. Zdjęcia kropli na powierzchni pastylki  $\text{TiO}_2$  modyfikowanej kwasem pelargonowym ilustrujące zmianę kąta zwilżania w czasie

Tabela 4. Zestawienie wyników zmiany kąta zwilżania w czasie dla wszystkich próbek

Synteza	kąt zwilżania	
	0'	po 5'
niemodyfikowany $\text{TiO}_2$	$30^\circ$	$0^\circ$
$\text{TiO}_2$ z kw. pelargonowym	$80^\circ$	$60^\circ$
$\text{TiO}_2$ z kw. laurynowym	$60^\circ$	$45^\circ$
$\text{TiO}_2$ z kw. oleinowym	$50^\circ$	$30^\circ$
$\text{TiO}_2$ z dodecyloaminą	$50^\circ$	$25^\circ$

#### Wnioski

W niniejszej pracy wykonano syntezy nanocząstek dwutlenku tytanu metodą zol-żel. Podczas każdego procesu do mieszaniny reakcyjnej dodawane były różne organiczne związki niskocząsteczkowe w celu modyfikacji cząstek  $\text{TiO}_2$  już na etapie ich powstawania (in-situ). Przeprowadzone badania miały na celu: zmniejszenie tendencji cząstek  $\text{TiO}_2$  do tworzenia aglomeratów, zwiększenie ich stabilności w roztworze, hydrofobizację ich powierzchni oraz określenie wpływu użytego modyfikatora na właściwości dielektryczne powstałego dwutlenku tytanu. Badanymi modyfikatorami były kwasy: pelargonowy, laurynowy i oleinowy oraz dodecyloamina.

W wyniku przeprowadzonych syntez otrzymano dwutlenek tytanu w postaci anatazu, co wykazano za pomocą spektroskopii ramanowskiej. Pomiary z użyciem tej samej techniki potwierdziły również obecność badanych modyfikatorów w produktach otrzymanych z przeprowadzonych syntez. Zastosowane związki organiczne prawdopodobnie modyfikują powierzchnię dwutlenku tytanu łącząc się z nią koordynacyjnie (w przypadku badanych kwasów) lub poprzez oddziaływania elektrostatyczne (jak w przypadku zastosowanej aminy). Za pomocą Dynamicznego Rozpraszania



Światła potwierdzono, że zsyntezowany tlenek tytanu(IV) jest nanomateriałem, co precyzuje przytoczona poniżej definicja według zalecenia Komisji Europejskiej 2011/696/UE: „Nanomateriał oznacza naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał zawierający cząstki w stanie swobodnym lub w formie agregatu bądź aglomeratu, w którym co najmniej 50% lub więcej cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości cząstek ma jeden lub więcej wymiarów w zakresie 1nm-100nm” [20]. Analiza sporządzonych roztworów koloidalnych zawierających zmodyfikowane nanocząstki  $\text{TiO}_2$  wykazała ich lepszą stabilność w porównaniu z cząstkami niemodyfikowanymi, co wykazano poprzez przeprowadzony test stabilności i co sugerowały wykonane pomiary potencjału Zeta. O przemianie hydrofilowych właściwości powierzchni  $\text{TiO}_2$  w bardziej hydrofobowe świadczą pomiary kątów zwilżania – wszystkie modyfikowane nanocząstki  $\text{TiO}_2$  wykazują znacznie większy kąt zwilżania niż nanocząstki niemodyfikowane. Badanie właściwości dielektrycznych modyfikowanych nanocząstek tlenku tytanu wykazały nieznaczny spadek wartości przenikalności elektrycznej, w porównaniu do próbki niemodyfikowanej oraz straty dielektryczne podobnego rzędu.

Porównując zastosowane związki małowcząsteczkowe można stwierdzić, że kwas oleinowy nie sprawdza się w roli modyfikatora powierzchni N- $\text{TiO}_2$ . W zakresie przeprowadzanych badań i określanych właściwości wypadł on najsłabiej spośród testowanych modyfikatorów. Kwas pelargonowy natomiast okazał się bardzo dobrym modyfikatorem. W grupie przebadanych związków modyfikujących powierzchnię okazał się być najlepszym związkiem hydrofobizującym powierzchnię dwutlenku tytanu i gwarantującym stabilność cząstek w roztworze oraz najmniej zmieniającym właściwości dielektryczne  $\text{TiO}_2$ . Jeżeli kryterium właściwości dielektrycznych modyfikowanej ceramiki nie byłoby najważniejszym parametrem, to dobrym modyfikatorem wydaje się być również kwas laurynowy, który gwarantuje najmniejsze rozmiary zsyntetyzowanych cząstek, znaczną poprawę stabilności sporządzonej z nich zawiesiny i hydrofobowość powierzchni tlenku tytanu.

### Literatura

- [1] Zhu T., Gao S.P., 2014, The stability, Electronic Structure and Optical Property of  $\text{TiO}_2$  Polymorphs, *The Journal of Physical Chemistry C*, 21 (118), 11385-11396.
- [2] Diebold U., 2003, The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 5-8 (48), 53-229.
- [3] Meca K., Właściwości powierzchniowe i fotokatalityczne  $\text{TiO}_2$ , CdS,  $\text{WO}_3$  oraz ich nanokompozytów, Uniwersytet Gdański, Gdańsk 2014.
- [4] Nichols G., Byard S., Bloxham M. J., Botterill J., Dawson N. J., Dennis A., Diart V., North N. C., Sherwood J. D., 2002, A Review of the Terms Agglomerate and Aggregate with a Recommendation for Nomenclature Used in Powder and Particle Characterization, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 10 (91), 2103 – 2109.
- [5] Wang Y., He Y., Lai Q., Fan M., 2014, Review of the progress in preparing nano  $\text{TiO}_2$ : An important environmental engineering material, *Journal of Environmental Sciences*, 11 (26), 2139-2177.
- [6] Behnajady M.A., Eskandaraloo H., Modirshahla N., Shokri M., 2011, Sol-Gel Low temperature Synthesis of Stable Anatase-type  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles Under Different Conditions and its Photocatalytic Activity, *Photochemistry and Photobiology*, 5 (87), 1002-1008.
- [7] Raza M., Bachinger A., Zahn N., Kickelbick G., 2014, Interaction and UV-Stability of Various Organic Capping Agent on the Surface of Anatase Nanoparticles, *Materials*, 4 (7), 2890-2912.
- [8] Sarkar A., Ghosh A.K., Mahapatra S., 2012, Lauric acid triggered in situ surface modification and phase selectivity of calcium carbonate its application as an oil sorbent, *Journal of Materials Chemistry*, 22, 11113-11120.
- [9] Wang C., Piao C., Zhai X., Hickman F.N., Li J., 2010, Synthesis and character of super-hydrophobic  $\text{CaCO}_3$  powder in situ, *Powder Technology*, 1-2 (200), 84-86.
- [10] Chen X., Mao S.S., 2007, Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications and applications, *Chemical Reviews*, 7 (107), 2891-2959.
- [11] Thorpe M.F., Mitkova M.I., Amorphous isolators and semiconductors, NATO Advanced Study Institute, Sozopol, Bulgaria 1996.
- [12] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/nonanoicacid>.
- [13] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/lauricacid>
- [14] Amorim da Costa A.M., 1986, Carbon – hydrogen stretching Raman modes and lateral interaction in n-dodecyl compounds, *Revista Portuguesa de Quimica*, 28, 71-76.
- [15] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/oleicacid>.
- [16] Misra R.M., Jain A., Tandon P., Wartewig S., Gupta V.D., 2006, Normal mode analysis of  $\gamma$  form of oleic acid, *Chemistry and Physics of Lipids*, 1-2 (142), 70-83.
- [17] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/substance/dodecylamine>.
- [18] Qu Q., Geng H., Peng R., Cui Q., Gu X., Li F., Wang M., 2010, Chemically Binding Carboxylic Acids onto  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles with Adjustable Coverage by Solvothermal Strategy, *Langmuir*, 12 (26), 9539-9546.
- [19] Harris L. A., 1980, A Titanium Dioxide Hydrogen Detector, *Journal of the Electrochemical Society*, 12 (127), 2657-2662.
- [20] Jurewicz M., Nanotechnologia Regulacje Prawne Legislacja Unii Europejskiej, Difin, Warszawa 2014.

